

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-113494 ←

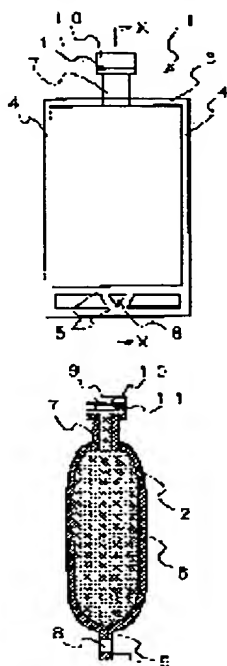
(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl. G01N 30/26
B65D 30/02
G01N 35/02

(21)Application number : 07-275450 (71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 24.10.1995 (72)Inventor : MURAKAWA KATSUYA
IMAICHI OSAMU

(54) SOLUTION CONTAINER FOR ANALYTICAL REAGENT



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solution container in which a removal facility for dust particles mixed with a solution during an analysis and a sensor facility for detection of the blockage of a liquid flow are not required by a method wherein the innermost layer is formed of a polyolefin and the outermost layer is formed to be an airtight bag-shaped object by a composite film composed of two layers of polyolefin which contains an ultraviolet cutoff agent and/or an ultraviolet absorption agent.

SOLUTION: A solution container 1 is formed in such a way that the peripheral edge of a thermoplastic resin film 2 such as a polyolefin

film or the like is airtightly sealed, and it is composed of a top seal part 3, of a side seal part 4 and of a bottom seal part 5. In a cap assembly part, a discharge port 7, a rubber stopper 9, a cap 10 and a partition 11 are composed of, e.g. Teflon, nylon, polyolefin or the like whose chemical resistance is excellent. In addition, since the outermost layer contains an ultraviolet cutoff agent and/or an ultraviolet absorption agent, ultraviolet rays are cut off, the optical degradation and the deterioration of a solution are suppressed, and a solution amount at the inside can be confirmed. As a result, a facility such as a sensor or the like which detects that the solution does not flow is not required.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-113494 ←

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 30/26			G 0 1 N 30/26	E
B 6 5 D 30/02			B 6 5 D 30/02	
G 0 1 N 35/02			G 0 1 N 35/02	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-275450

(22) 出願日 平成7年(1995)10月24日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 村川 勝哉

三重県四日市市中川原1丁目5番17-303号

(72) 発明者 今市 脩

三重県四日市市南いかるが町11-7

(54) 【発明の名称】 分析試薬用溶液容器

(57) 【要約】

【課題】 分析および分取操作中に溶液に混入したごみ、ほこり、微生物などの除去、および溶解した窒素、酸素、二酸化炭素などの除去、またはその再溶解を防止する専用の機器を不要とし、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備を不要とする分析装置用および分析試薬用溶液の容器を提供する。

【解決手段】 最内層がポリオレフィン、最外層が紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有したポリオレフィンの少なくとも2層からなる複合フィルムの密閉袋状物である分析試薬用溶液容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】最内層がポリオレフィン、最外層が紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有したポリオレフィンの少なくとも2層からなる複合フィルムの密閉袋状物である分析試薬用溶液容器。

【請求項2】最内層がポリオレフィン、中間層がエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリ塩化ビニリデン、最外層が紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有したポリオレフィンの少なくとも3層からなる複合フィルムの密閉袋状物である分析試薬用溶液容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分析試薬用の貯蔵容器や分析装置に付設される溶液の容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、分析装置用溶液の容器としては、分析試薬用の貯蔵容器がそのまま、あるいは内容物を別の容器に入れ換えて、分析装置に付設される容器として使用されている。それらはガラス製、テフロン製、ステンレススチール製などの柔軟性に乏しい容器である。これらの容器から溶液を送液する手段としては、ポンプが常用されているため、容器中の溶液がポンプによって分析装置へ送られ、該容器内の液面が低下するにつれて、外気が容器内に取り込まれるように、外気に開放された構造をとらざるをえないので、容器内の溶液への、外気によってもたらされるごみ、ほこり、微生物などの混入および外気、すなわち窒素、酸素、二酸化炭素などの溶解を避けるのが困難であった。

【0003】そのため、通常は上記容器とポンプとの間にフィルターを接続して、ポンプのチャッキ弁や液体クロマトグラフ分析装置の場合はカラム先端部などが、ごみなどで閉塞され、流量低下や分析装置の寿命が低下するのを防止していた。しかしフィルターは連続して使用していると、ごみなどで閉塞してくるため、定期的な交換が必要であった。

【0004】また窒素、酸素、二酸化炭素などは、以下に示すような物理的・化学的障害の原因となるので、可能な限り脱気しておく必要がある。

【0005】1) 酸素による高圧下での溶媒や分析試料、液体クロマトグラフ分析装置の場合は、カラム固定相等の変質

2) 二酸化炭素による検出器のバックグラウンドおよびノイズ変化

3) 検出器セル内における気泡による検出エラー

4) 液体クロマトグラフ分析装置の場合、カラム内における気泡によるカラムの特性劣化

5) ポンプ内における気泡によるポンプ弁の作動不安定、流量変動溶液の脱気方法として、以下のものが知られている。

【0006】1) 減圧脱気…耐圧容器中で水流ポンプ等により減圧して脱気する。

【0007】2) 加熱脱気…使用温度以上、沸点以下まで加温し、さらに空気を巻き込まないようにし、ゆるやかに攪拌して脱気する。

【0008】3) 超音波による脱気…溶液を入れた容器を、水を媒体とした超音波槽に浸し、5～10分間超音波をかける。

【0009】4) 脱気装置による脱気…溶液の流路に直接連結して使用する減圧方式の専用脱気装置による脱気。

【0010】5) キャリアーガス脱気法…分析装置に容器を設置したまま、溶液中にヘリウムを通気するヘリウム置換方式の脱気ユニットにより脱気する。

【0011】このうち、1)～3)の方法は、通常溶液の容器を分析装置にセットする前に脱気するものであるから、これらの方法を採用した場合も、そのセット後の外気の溶液への再溶解を厳密に防止する必要があるときは、4)や5)の方法を組み合わせねばならなかった。

【0012】これらの点が改良されうる1例として、実開昭60-41852号公報に記載されているように、血液分析計などの液体試料分析計に用いられる空気、水蒸気、および光に対する遮断性に優れた可とう性の大きい膜体で形成された密閉袋体から構成してあることを特徴とする液体保存容器がある。この膜体の層には、アルミニウム蒸着層が用いられており、そのため空気、水蒸気、および光に対する遮断性が優れている。しかし内部の液量が見えないため、容器内の液が全く無くなり液が流れなくなることを、検出するセンサーを設け、ポンプを自動停止させねばならないなどの複雑な構造が必要である。そこで一般的な分析装置に付設される容器としては、上記の柔軟性に乏しい容器が、依然用いられている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】このように、分析および分取操作中に溶液に混入したごみ、ほこり、微生物などの除去、および溶解した窒素、酸素、二酸化炭素などの除去、またはその再溶解を防止する専用の機器を不要とするために、上記可とう性の大きい密閉袋体を用いても、液が流れなくなることを検出するセンサーを設ける必要があった。本発明は、このような除去設備を不要すると共に、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備をも不要とする、分析装置用および分析試薬用溶液の容器を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、①最内層がポリオレフィン、最外層が紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有したポリオレフィンの少なくとも2層からなる複合フィルムの密閉袋状物である分析試薬用溶液容器、および②最内層がポリオレフィン、中間層がエ

チレン・ビニルアルコール共重合体またはポリ塩化ビニリデン、最外層が紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有したポリオレフィンの少なくとも3層からなる複合フィルムの密閉袋状物である分析試薬用溶液容器に関するものである。

【0015】本発明の分析試薬用溶液の容器は、上記のとおり柔軟性に富む熱可塑性樹脂製の密閉袋状物であり、その中の溶液が分析装置へ送られる際、送液量に応じて容器の内容積が減じるので、外気によってもたらされるごみ、ほこり、微生物などが溶液に混入することはありません、また外気成分が熱可塑性樹脂フィルムを透過するとしても、その量はきわめて小さい。熱可塑性樹脂フィルムとして上記②の複合フィルムを使用することにより、外気の透過量をさらに小さくすることができる。また最外層に紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有しているので紫外線が遮光されており、溶液の光劣化および変質が抑えられると共に、中の溶液量が確認できるため、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要である。

【0016】以下、複合フィルム各層の材料について説明する。

【0017】最内層には、後述の各種溶液を汚染しないように耐薬品性に優れ、かつ、ヒートシールによって強くシールすることができるものが望ましく、ポリオレフィンはいずれの要求を満たすものである。ポリオレフィンの中でも直鎖状低密度ポリエチレンが、とくに望ましい。

【0018】最内層にポリプロピレン、高密度ポリエチレンなどを使用した場合は、これらのピンホール強度を補うために、この最内層に接して、その外側にエチレン・酢酸ビニル共重合体、直鎖状低密度ポリエチレンなどの層（以下、内層1という）を置くのがよい。

【0019】内層と外層の間に、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリ塩化ビニリデンを中間層として使用すれば、窒素、酸素、二酸化炭素などの透過が、より効果的に遮断される。

【0020】しかし、エチレン・ビニルアルコール共重合体を用いた場合は、そこに水分が共存すると、ガスバリアー性が損なわれる。そこで最外層は、外気に含まれる水蒸気の透過を遮断して、中間層が水蒸気で侵されるのを防ぐことができるものが望ましく、このような水蒸気バリアー性を有するものとして、ポリオレフィンをあげることができる。ポリオレフィンの中では、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルムがよい。

【0021】その最外層には、溶液の光劣化および変質を抑えるために、紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有させる。紫外線遮断剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどがあげられる。また紫外線吸収剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクト

キシベンゾフェノン、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンニッケル塩(II)などがあげられる。

【0022】同じ理由で、溶液に水が含まれていて、その水がエチレン・ビニルアルコール共重合体製の中間層に達するおそれがある場合は、中間層の内側にポリ塩化ビニリデン、OPPフィルムなどの層（以下、内層2という）を置いて、中間層が内側から水で侵されるのを防止するのがよい。中間層にポリ塩化ビニリデンを使用する場合は、この内層2は必ずしも必要ではない。

【0023】本発明の分析試薬用溶液の容器は、少なくとも上記要件を満たしていればよく、3種4層型、あるいは4種5層型など多様な形態をとることができる。

【0024】また場合によっては、層の間に接着用ポリマー（例えば無水マレイン酸、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルなどで変性したポリエチレンやポリプロピレン）を用いてもよい。

【0025】以上の材料から分析試薬用溶液の容器を製造するには、共押出ラミネーション成形法、共押出フィルム成形法、押出ラミネーション成形法、ドライラミネーション成形法などの一般的な熱可塑性樹脂の成形加工法により成形した複合フィルムを、最内層が向き合うように2枚重ねて、溶液排出口を除いてその周縁を密封シールすればよい。溶液容器に溶液が充填されたものは、周縁のトップ部および両サイド部のみを密封シールし、そのトップシール部にキャップ組立品によって封をした溶液排出口をヒートシール法により接着接合し、のこのりボトム部からごみ、ほこり、微生物などを含まず、かつ十分に脱気された溶液を充填し、そのボトム部を密封シールして製造することができる。

【0026】図1はこのようにして製造された、溶液が充填されている溶液容器の1例の模式平面図であり、図2は、そのX-X断面図である。溶液容器1は、熱可塑性樹脂フィルム2の周縁を密封シールされており、3がトップシール部、4がサイドシール部、5がボトムシール部である。キャップ組立部は、排出口7、ゴム栓9（例えば耐薬品性に優れたフッ素ゴム、水素化ニトリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴムなど）、キャップ10および隔膜11（例えば耐薬品性に優れたテフロン、ナイロン、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、シリコンゴムなど）からなる。6は充填された溶液である。図の例では、ボトムシール部を打ち抜いてつくられた、溶液容器を吊り下げるための懸垂口8が設けられている。

【0027】本発明の分析試薬用溶液の容器は、分析装置に用いる溶液として適当な理化学的性質をもつものを、充填することができる。例えばn-ペンタン、イソオクタン、ヘキサン、n-デカン、シクロヘキサン、シクロペンタン、二硫化炭素、四塩化炭素、イソプロピルエーテル、トルエン、ベンゼン、エチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、m-クレゾール、二塩化エチレン、メチルエチルケトン、アセトン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルアニリン、アセトニトリル、ピリジン、ヘキサフルオロイソプロパノール、イソプロパノール、n-プロパノール、メタノール、エタノール、エチレングリコール、酢酸、水、緩衝液、アミノ酸分析用試薬（ニンヒドリン水溶液、o-フタルアルデヒド水溶液など）、酵素免疫測定用試薬〔酵素基質液（4-メチルウンベリフェリル-β-D-ガラクトシド、過酸化水素など）、酵素標識試薬（ペルオキシダーゼ標識抗体、ルミノールアルカリ性溶液など）、洗浄液（生理食塩水、界面活性剤など）〕およびそれらの混合液などである。

【0028】本発明の分析試薬用溶液の容器が付設される分析装置としては、液体クロマトグラフ分析装置、イオンクロマトグラフ分析装置、ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析装置、フローインジェクション分析装置、アミノ酸分析装置、自動滴定分析装置、臨床用生化学分析装置などがあげられる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、例によって本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0030】例1

溶液として水/メタノール=6/4を用いる場合、以下の構成からなる複合フィルムを、押出ラミネーション成形して、溶液容器を製造する。

【0031】最内層/直鎖状低密度ポリエチレン（商品名：ニポロン-Z、東ソー（株）製、密度：0.920 g/cm³、MFR：2 g/10 min）

内層2/ポリ塩化ビニリデン（商品名：クレハロン、呉羽化成（株）製）

中間層/エチレン・ビニルアルコール共重合体（商品名：エパール、クラレ（株）製、エチレン共重合比率：38 mol %、MFR：1.6 g/10 min）

最外層/紫外線遮断剤を含有したOPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

製造された溶液容器を、液体クロマトグラフ分析装置における溶液の容器に用いると、脱気装置が不要であると共に溶液の光劣化および変質が抑えられ、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要であり、

カラム寿命が延びて分離能力が長期間持続されるシステムが得られる。

【0032】例2

溶液として緩衝液を用いる場合、以下の構成からなる複合フィルムを、共押出ラミネーション成形して、溶液容器を製造する。

【0033】最内層/ポリプロピレン（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：10 g/10 min）

内層1/エチレン・酢酸ビニル共重合体（商品名：ウルトラセン、東ソー（株）製、密度：0.925 g/cm³、MFR：2.5 g/10 min、酢酸ビニル含量：6 %）

内層2/OPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

中間層/エチレン・ビニルアルコール共重合体（商品名：エパール、クラレ（株）製、エチレン共重合比率：38 mol %、MFR：1.6 g/10 min）

最外層/紫外線吸収剤を含有したOPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

製造された溶液容器を、イオンクロマトグラフ分析装置、フローインジェクション分析装置、自動滴定分析装置、臨床用生化学分析装置における溶液の容器に用いると、脱気装置が不要であり、配管系や検出器セルの詰まりが防止されると共に溶液の光劣化および変質が抑えられ、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要であり、長期間安定した分析が持続されるシステムが得られる。

【0034】例3

溶液としてアセトニトリルを用いる場合、以下の構成からなる複合フィルムを、共押出ラミネーション成形して、溶液容器を製造する。

【0035】最内層/直鎖状低密度ポリエチレン（商品名：ニポロン-Z、東ソー（株）製、密度：0.920 g/cm³、MFR：2 g/10 min）

内層2/OPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

中間層/エチレン・ビニルアルコール共重合体（商品名：エパール、クラレ（株）製、エチレン共重合比率：38 mol %、MFR：1.6 g/10 min）

最外層/紫外線遮断剤を含有したOPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

製造された溶液容器を、液体クロマトグラフ分析装置における溶液の容器に用いると、脱気装置が不要であるとと共に溶液の光劣化および変質が抑えられ、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要であり、

カラム寿命が延びて分離能力が長期間持続されるシステムが得られる。

【0036】例4

溶液としてテトラヒドロフランを用いる場合、以下の構成からなる複合フィルムを、共押出ラミネーション成形して、溶液容器を製造する。

【0037】最内層／直鎖状低密度ポリエチレン（商品名：ニポロン-Z、東ソー（株）製、密度：0.920 g/cm³、MFR：2 g/10 min）

中間層／エチレン・ビニルアルコール共重合体（商品名：エパール、クラレ（株）製、エチレン共重合比率：32 mol%、MFR：1.3 g/10 min）

最外層／紫外線吸収剤を含有したOPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

製造された溶液容器を、ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析装置における溶液の容器に用いると、脱気装置が不要であると共に溶液の光劣化および変質が抑えられ、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要であり、カラム寿命が延びて分離能力が長期間持続されるシステムが得られる。

【0038】例5

溶液としてニンヒドリン水溶液を用いる場合、以下の構成からなる複合フィルムを、共押出ラミネーション成形して、溶液容器を製造する。

【0039】最内層／直鎖状低密度ポリエチレン（商品名：ニポロン-Z、東ソー（株）製、密度：0.920 g/cm³、MFR：2 g/10 min）

中間層／ポリ塩化ビニリデン（商品名：クレハロン、呉羽化成（株）製）

最外層／紫外線吸収剤を含有したOPPフィルム（商品名：チッソポリプロ、チッソ（株）製、密度：0.90 g/cm³、MFR：1.7 g/10 min）

製造された溶液容器を、アミノ酸分析装置における溶液の容器に用いると、脱気装置が不要であり、配管系や検出器セルの詰まりが防止されると共に溶液の光劣化および変質が抑えられ、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要であり、長期間安定した分析が持続されるシステムが得られる。

【0040】

【発明の効果】本発明の分析試薬用溶液の容器は、柔軟性に富む熱可塑性樹脂製の密閉袋状物であり、その中の溶液が分析装置へ送られる際、送液量に応じて容器の内容積が減じるので、外気によってもたらされるごみ、ほこり、微生物などが溶液に混入することはありません、また外気成分が熱可塑性樹脂フィルムを透過するとしても、その量はきわめて小さい。熱可塑性樹脂フィルムとして上記②の複合フィルムを使用することにより、外気の透過量をさらに小さくすることができるので、通常溶液の容器とポンプとの間に接続するフィルターや、脱気装置を用いなくても、分析装置の長寿命化やピーク分離能力の向上がはかられる。

【0041】また最外層に紫外線遮断剤および／または紫外線吸収剤を含有しているため紫外線が遮光されており、溶液の光劣化および変質が抑えられると共に、中の溶液量が確認できるため、液が流れなくなることを検出するセンサーなどの設備が不要であり、長期間安定した分析が可能である。

【0042】また従来、使用されている溶液容器は、柔軟性に乏しい容器であり、それらに比べると本発明の熱可塑性樹脂製の密閉袋状物は、非常に軽量で運搬に便利であり、使用後は容積が小さくなり、廃棄時にかさばらない容器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1例である液体クロマトグラフ分析装置用溶液容器に溶液が充填されたものの模式平面図である。

【図2】図1中のX-Xの断面図である。

【符号の説明】

- 1：液体クロマトグラフ装置用溶液容器
- 2：熱可塑性樹脂フィルム
- 3：トップシール部
- 4：サイドシール部
- 5：ボトムシール部
- 6：溶液
- 7：排出口
- 8：懸垂口
- 9：ゴム栓
- 10：キャップ
- 11：隔膜

【図 2】

